

1, 2-ジ-置換ヒドラジンの製法

特 願 昭 40-52188  
出 願 日 昭 40. 8. 28  
発 明 者 大関孝夫  
大竹市小方町黒川36  
同 淵辺高輝  
大竹市小方町下の町1619  
出 願 人 三菱レイヨン株式会社  
東京都中央区京橋2の3  
代 表 者 清水喜三郎  
代 理 人 弁理士 小林正雄

発明の詳細な説明

本発明はポリオレフィンの安定剤として使用し得る新規な1, 2-ジ-置換ヒドラジンの製法に関する。

一般にポリオレフィン加工時の熱酸化により、あるいは製品にした場合熱などにより着色または劣化するなどの欠点をもっている。これらの劣化現象を防止するために種々の抗酸化剤の使用が提案されているが、従来の抗酸化剤を例えばポリオレフィンと混合して溶融紡糸して得られた繊維の場合には、各種処理により添加した安定剤が繊維中から逃散ないし溶出してしまふので、繊維としての永久的安定性が確保できない欠点がある。従つて各種処理によつても脱落が少なく、ポリオレフィンを恒久的に安定化し得るような安定剤の開発が望まれており、本発明の目的は上記の条件を満たす安定剤を提供するにある。

本発明は一般式  $R_1SH$  ( $R_1$ は炭素数6以上の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アリル基またはアラルキル基を示す) で表わされるメルカプタンに、一般式

$$CH_2 = \overset{R_2}{\underset{|}{CH}} - COOR \quad (R_2 \text{ は水素原子、またはメチル基、} R \text{ は水素原子または低級アルキル基を示す})$$
 で表わされる化合物を作用させ、生成物にヒドラジンおよび一般式

$$R_3 - S - CH_2 - \overset{R_4}{\underset{|}{CH}} - COOH \quad (R_3 \text{ はアリル基またはアラルキル基、} R_4 \text{ は水素原子またはメチル}$$

基を示す) で表わされる酸またはその反応性誘導体を順次にまたは同時に作用させることを特徴とする、一般式

$$R_1 - S - CH_2 - \overset{R_2}{\underset{|}{CH}} - CONHNHOC - \overset{R_4}{\underset{|}{CH}} CH_2 - S - R_3$$
 ( $R_1$  および  $R_2$  は前記と同じで、 $R_1$  と  $R_3$ 、 $R_2$  と  $R_4$  は同一のものを意味することもある) で表わされる1, 2-ジ-置換ヒドラジンの製法である。

本発明を実施するに際しては、一般式  $R_1SH$  で表わされるメルカプタンと一般式

$$CH_2 = \overset{R_2}{\underset{|}{C}} - COOR$$
 で表わされるアクリル酸またはアクリル酸誘導体とを、塩基性触媒例えば有機第3級アミン類、トリトンB、ナトリウムアルコラート、NaOH、KOH等の存在下に、溶剤なしであるいは適当な不活性溶剤例えばベンゼン、ジオキサン、ピリジン等の中で反応させて、

$$R_1 - S - CH_2 - \overset{R_2}{\underset{|}{CH}} - COOR \quad (R \text{ は前記と同じ})$$
 を生成させる。次いでこのものにヒドラジンを溶剤なしにあるいは適当な溶剤例えば低級脂肪族アルコール、ジオキサン、ベンゼン、ピリジン、水等の中で作用させて

$$R_1 - S - CH_2 - \overset{R_2}{\underset{|}{CH}} - CONHNH_2$$
 となし、次いでこのものに

$$R_3 - S - CH_2 - \overset{R_4}{\underset{|}{CH}} - COOH$$
 で表わされる酸またはその反応性誘導体を溶剤なしにあるいは適当な不活性溶剤例えばアルコール類、ベンゼン、キシレン、クロルベンゼン、ニトロベンゼン、テトラリン、デカリン、ピリジン等の中で作用させることにより、目的の1, 2-ジ-置換ヒドラジンが得られる。上記の最後の工程において、一般式の酸の反応性誘導体として酸ハロゲン化物を使用するときは塩基性媒体中で反応させることが推奨される。 $R_1$  と  $R_3$  が同一でかつ  $R_2$  と  $R_4$  が同一の場合には、化合物

$$R_1 - S - CH_2 - \overset{R_2}{\underset{|}{CH}} - COOR$$
 をヒドラジンで処理するだけで目的物が得られる。またヒドラジンおよび化合物

$$R_3 - S - CH_2 - \overset{R_4}{\underset{|}{CH}} - COOH$$
 は同時に化合物

$R_1-S-CH_2-\overset{R_2}{\underset{|}{CH}}-COOR$  に作用させてもよい。

本発明の方法の原料として使用される  $R_1SH$  で表わされるメルカプタン類の例としては、 $n$ -オクチルメルカプタン、 $n$ -ドデシルメルカプタン、 $n$ -ヘキサデシルメルカプタン、 $n$ -オクタデシルメルカプタン、シクロヘキシルメルカプタン、チオフエノール、3-メチルチオフエノール、ベンジルメルカプタン等があげられる。一般式

$CH_2=\overset{R_2}{\underset{|}{CH}}-COOR$  で表わされる化合物の例としてはアクリル酸、メタアクリル酸またはこれらのメチルエステル、エチルエステル等があげられる。

本発明の方法によつて得られる1,2-ジ置換ヒドラジン類の代表的なものは1,2-ビス-(3'- $n$ -ドデシルチオプロピオニル)-ヒドラジン、1,2-ビス-(3'- $n$ -ヘキサデシルチオプロピオニル)-ヒドラジン、1,2-ビス-(3'- $n$ -オクタデシルチオプロピオニル)-ヒドラジン、1,2-ビス-(2'-メチル-3'- $n$ -ドデシルチオプロピオニル)-ヒドラジン、1,2-ビス-(2'-メチル-3'- $n$ -オクタデシルチオプロピオニル)-ヒドラジン、1,2-ビス-(3'-ベンジルチオプロピオニル)-ヒドラジン等である。

本発明の方法によつて得られる化合物はポリオレフィンの安定剤として優れた性質を有し、0.05~1.0% (重量) 好ましくは0.1~5% (重量) の濃度で、ポリオレフィンの安定化に使用することができる。さらに公知の抗酸化剤や紫外線吸収剤と併用することにより、ポリオレフィンが相乗作用的に安定化される。

#### 実施例 1

a  $n$ -ドデシルメルカプタン101gにトリトンB (トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシドの40%メタノール溶液) 0.5mlを加え、攪拌下に10~20℃でアクリル酸メチル47.3gを2時間を要して滴下し、さらに室温で5時間攪拌を続けたのち1夜放置する。反応混合物にベンゼン500mlを加え、100mlの水で3回洗い、ベンゼン溶液を無水硫酸ソーダで乾燥し、ベンゼンを水流ポンプで留去し、残査を減圧蒸留して3- $n$ -ドデシルチオプロピオン酸メチル103gを得た。沸点162~164.5℃/1mmHg。

b 3- $n$ -ドデシルチオプロピオン酸メチル57.6g エタノール120mlおよび80%ヒド

ラジンヒドラート80gの混合液を、2.5時間還流後氷水に注ぎ、得られた結晶を濾取し、水洗してからエタノールより再結晶して、無色の3- $n$ -ドデシルチオプロピオン酸ヒドラジド55gを得た。融点93~94℃。

元素分析  $C_{15}H_{32}ON_2S$  としての

	C	H
実験値 (%)	61.87	11.01
理論値 (%)	62.44	11.09

c 3- $n$ -ドデシルチオプロピオン酸ヒドラジド28.8g、3- $n$ -ドデシルチオプロピオン酸メチル34.6gおよびキシレン120mlの混合物を、40時間還流下に加熱し、熱時エタノール250mlに注ぎ、40~50℃に冷えた時に析出した結晶を濾取し、キシレンより再結晶して、1,2-ビス-(3'- $n$ -ドデシルチオプロピオニル)-ヒドラジンを無色の結晶として得た。融点139.5~140.5℃、収量25g。

元素分析  $C_{30}H_{60}O_2N_2S_2$  として

	C	H
実験値 (%)	65.69	10.37
理論値 (%)	66.07	11.01

キシレンの代りにデカリンおよびテトラリンを用い、窒素気流中180℃で10時間加熱した以外は、上記と同様に処理して、目的物をそれぞれ26gおよび21gを得た。

#### 実施例 2

実施例1で得られた3- $n$ -ドデシルチオプロピオン酸メチル41g、エタノール150ml苛性ソーダ25gおよび水40mlの混合物を、4時間還流加熱し、反応生成物を氷水に注ぎ、次いで塩酸で酸性にして析出した結晶を濾取し、水洗してから含水メタノールで再結晶して、無色の3- $n$ -ドデシルチオプロピオン酸27.5gを得た。融点64~64.5℃。

このカルボン酸16gをチオニルクロライド16gの中で室温で2時間放置し70℃で2時間処理し、次いで反応生成物に、無水ベンゼン100mlを加え、減圧下に過剰のチオニルクロライドをベンゼンと共に共沸留去し、この操作を3回行つた。得られた酸塩化物を無水ジオキサラン30mlに溶解し、この溶液を3- $n$ -ドデシルチオプロピオン酸ヒドラジド17.5gをピリジン150mlに溶かした溶液に、室温で30分間に攪拌下に滴下する。次いで2時間室温で攪拌し、80℃で30分間加熱し、反応生成物を氷水に注ぎ、析出した結晶を濾取して水洗する。得られた結晶を乾燥後

キシレンから再結晶して、1,2-ビス-(3'-n-ドデシルチオプロピオニル)-ヒドラジン 21gを得た。融点 139.5 ~ 140.5 °C。

### 実施例 3

a ベンジルメルカプタン 24.8g にトリトン B 0.5 ml を加え、これに室温で攪拌下にアクリル酸メチル 18.9g を1時間を要して滴下する。さらに室温で4時間攪拌後1夜放置し、得られた反応混合物にベンゼン 100 ml を加え、100 ml の水で3回洗い、ベンゼン層を無水硫酸ソーダで乾燥し、ベンゼンを水流ポンプにより完全に留去して、粗3-ベンジルチオプロピオン酸メチルを得た。このものは精製することなく次の反応に用いた。

b 3-ベンジルチオプロピオン酸メチル 14.7g、80%ヒドラジン水溶液 2.8g およびエタノール 30 ml の混合物を7時間還流する。次いで反応混合物を氷水に注ぎ、析出した結晶を冷水で洗ったのを乾燥して、粗3-ベンジルチオプロピオン酸ヒドラジド 4g を得た。融点 50 ~ 54 °C。このものはキシレンから再結晶して融点 67 ~ 69 °C を与えた。

元素分析  $C_{10}H_{14}ON_2S$  として

	C	H
実験値 (%)	56.83	6.32
理論値 (%)	57.14	6.66

c 3-ベンジルチオプロピオン酸ヒドラジド 4.2g、3-ベンジルチオプロピオン酸メチル 6.3g およびデカリン 15 ml の混合物を、窒素気流中 180 °C で8時間還流加熱する。次いで反応混合物をエタノール中に注ぎ、析出した結晶を濾取し、エタノールから再結晶して、1,2-ビス-(3'-ベンジルチオプロピオニル)-ヒドラジンを無色の結晶として得た。融点 138.5 ~ 139.5 °C、収量 2g。

元素分析  $C_{20}H_{24}O_2N_2S_2$  として

	C	H
実験値 (%)	61.61	5.93
理論値 (%)	61.85	6.18

### 応用例

固有粘度 1.5 (135 °C でテトラリン中で測定) の結晶性ポリプロピレン粉末に、1,2-ビス-(3'-n-ドデシルチオプロピオニル)-ヒドラジンを 0.3% (重量) 混合し、220 °C で成型し、次いで 270 °C で溶融紡糸し、130 °C で延伸して原糸を得た。この原糸をテトラクロルエチレン中溶比 1:50 で、32 °C で24時間処理して、

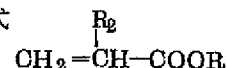
ドライクリーニング処理糸を得た。なお比較のため、上記安定剤の代りにそれぞれの公知の安定剤ジードデシル-3, 3'-チオジプロピオネート (ACC社製・DLTDP) および 2,6-ジ-第3級ブチル-4-メチルフェノール (シエル社製 Ionol) を用いて、0.3% (重量) をポリプロピレン粉末に混合し、同様に紡糸、延伸、後処理して、原糸およびドライクリーニング処理糸を得た。これらの試料について 140 °C の熱風乾燥器中で加速劣化試験を行つたところ、劣化開始時間 (hr) について次表の結果が得られた。

安定剤	原糸	ドライクリーニング処理糸
安定剤なし	2	2
1,2-ビス-(3'-n-ドデシルチオプロピオニル)-ヒドラジン	38	35
Ionol	52	4
DLTDP	18	4

この結果から、本発明の方法に従つて得られる 1,2-ジ置換ヒドラジン類は、従来の安定剤に比して脱落が少なく、優れた永久的安定性をポリオレフィンに与えることが知られる。

### 特許請求の範囲

1 一般式  $R_1SH$  ( $R_1$  は炭素数 6 以上の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アリル基またはアラルキル基を示す) で表わされるメルカプタンに、一般式



( $R_2$  は水素原子またはメチル基、 $R$  は水素原子または低級アルキル基を示す) で表わされる化合物を作用させ、生成物にヒドラジンおよび一般式

$R_3-S-\begin{array}{c} R_4 \\ | \\ CH_2-CH \end{array}-COOH$  ( $R_3$  はアリル基またはアラルキル基、 $R_4$  は水素原子またはメチル基を示す) で表わされる酸またはその反応性誘導体を順次にまたは同時に作用させることを特徴とする、一般式

$R_1-S-\begin{array}{c} R_2 \\ | \\ CH_2-CH \end{array}-CONHNHOC-\begin{array}{c} R_3 \\ | \\ CH-CH_2 \end{array}-S-R_4$   
( $R_1$  および  $R_2$  は前記と同じで、 $R_1$  と  $R_3$ 、 $R_2$  と  $R_4$  は同一のものを意味することもある) で表わされる 1,2-ジ置換ヒドラジンの製法。

Japanese Patent Application Kokoku Publication No. Sho 43-12331 (examined, approved Japanese patent application published for opposition)

Published date for opposition: May 24, 1968

### Method for producing 1, 2-disubstituted hydrazine

#### Detailed Description of the Invention

The present invention relates to a method for producing a novel 1,2-disubstituted hydrazine which may be used as a stabilizer of polyolefins.

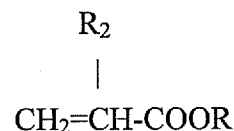
Generally, polyolefins have defects such as darkening or being degraded through thermal oxidization during manufacturing and due to heat when prepared as a product. Use of various antioxidants is proposed to prevent such degradation phenomena. However, in case of, for example, polyolefin fiber blended with prior art antioxidants obtained by melt spinning, added stabilizer scatters away or dissolves away from the fiber during various treatments and thus the fiber has the defect that its permanent stability cannot be ensured. Thus, the development of stabilizers which is less likely to vanish during various treatments and which permanently can stabilize olefins is desired in the art. The object of the present invention is to provide a stabilizer which meets the above conditions.

The present invention concerns a method for producing a 1,2-disubstituted hydrazine of the general formula:



(R<sub>1</sub> is a linear or branched alkyl, cycloalkyl, allyl or aralkyl group of more than 6 carbons; R<sub>2</sub> is hydrogen atom or a methyl group; and R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> may be the same),

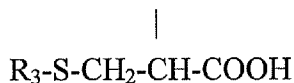
which method is characterized by reacting mercaptan of the general formula R<sub>1</sub>SH (R<sub>1</sub> is the same as above) with the compound of the general formula:



(R<sub>2</sub> is the same as above; and R is hydrogen atom or a lower alkyl group),

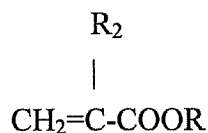
and then reacting the product in order or simultaneously with hydrazine and acid or its reactive derivative of the general formula:



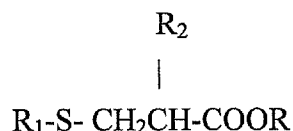


(R<sub>3</sub> is an allyl or aralkyl group; R<sub>4</sub> is hydrogen atom or a methyl group).

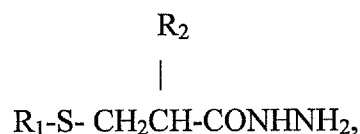
When performing the present invention, mercaptan of the general formula R<sub>1</sub>SH and acrylic acid or acrylic acid derivative of the general formula:



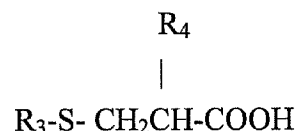
is reacted in the presence of basic catalyst (*e.g.*, organic tertiary amine, Triton-B; sodium alcoholate; NaOH; KOH; *etc.*) without solvent or in an appropriate inactive solvent (*e.g.*, benzene; dioxane; pyridine; *etc.*) to produce



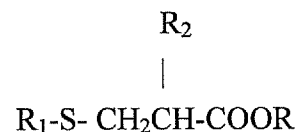
(R is the same as above). Then, this is reacted with hydrazine without solvent or in an appropriate solvent (*e.g.*, lower aliphatic alcohol; dioxane; benzene; pyridine; water; *etc.*) to produce



and then the objective 1,2-disubstituted hydrazine can be obtained by reacting acid or its reactive derivative



without solvent or in an appropriate inactive solvent (*e.g.*, alcohols; benzene; xylene; chlorobenzene; nitrobenzene; tetralin; decalin; pyridine; *etc.*). During the last step of the above-mentioned procedure, in case of using acid halide as the reactive derivative of acid of the general formula, it is recommended to perform the reaction in basic medium. In case where R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are the same and R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> are the same, the objective product can be obtained only by treating compound



with hydrazine. Alternatively, hydrazine and compound



$$\begin{array}{c} | \\ R_3-S-CH_2CH-COOH \end{array}$$

may be simultaneously reacted with

$$\begin{array}{c} R_2 \\ | \\ R_1-S-CH_2CH-COOR. \end{array}$$

Exemplary mercaptans represented by  $R_1SH$  used as the material of the present inventive method are n-octyl mercaptan, n-dodecyl mercaptan, n-hexadecyl mercaptan, n-octadecyl mercaptan, cyclohexyl mercaptan, thiophenol, 3-methylthiophenol, benzyl mercaptan, *etc.* Examples of compounds represented by the general formula:

$$\begin{array}{c} R_2 \\ | \\ CH_2=C-COOR \end{array}$$

include acrylic acid, methacrylic acid, and methyl esters and ethyl esters thereof.

Representative 1,2-disubstituted hydrazines obtainable by the present inventive method include 1,2-bis-(3'-n-dodecylthiopropionyl)-hydrazine; 1,2-bis-(3'-n-hexadecylthiopropionyl)-hydrazine; 1,2-bis-(3'-n-octadecylthiopropionyl)-hydrazine; 1,2-bis-(2'-methyl-3'-n-dodecylthiopropionyl)-hydrazine; 1,2-bis-(2'-methyl-3'-n-octadecylthiopropionyl)-hydrazine; and 1,2-bis-(3'-benzylthiopropionyl)-hydrazine.

The compounds obtainable by the present inventive method have a superior characteristic as a stabilizer of polyolefins and can be used at a concentration of 0.05-10% (weight), preferably 0.1-5% (weight) for stabilizing polyolefins. Moreover, polyolefins can be synergistically stabilized by the combined use with known antioxidants and/or UV absorbers.

#### EXAMPLE 1

a. 0.5 ml of Triton-B (40% methanol solution of benzyltrimethylammonium hydroxide) was added to 101 g of n-dodecyl mercaptan, 47.3 g of methyl acrylate was dripped in over 2 hours at 10-20°C under agitation, and after 5 hours of agitation under room temperature the mixture was left standing overnight. 500 ml of benzene was added to the reaction mixture, washed three times with 100 ml of water, the benzene solution was dried with anhydrous sodium sulfate, and benzene was removed with a tap aspirator to obtain 103g of 3-n-dodecylthio-propionate methyl by vacuum distillation of the residual. Boiling point: 162-164.5°C/1mmHg.

b. After 2.5 hours of reflux of a mixture solution of 3-n-dodecylthiopropionate methyl (57.6 g), ethanol (120 ml) and 80% hydrazine monohydrate (80 g), the solution was poured onto iced water, and obtained crystals were collected by filtration. After washing with water, the crystals were recrystallized from ethanol to obtain 55 g of colorless 3-n-dodecylthiopropionate hydrazine. Melting point: 93-94°C.

Elemental analysis: as  $C_{15}H_{32}ON_2S$

	C	H
Experimental Value (%)	61.87	11.01
Theoretical Value (%)	62.44	11.09

c. A mixture of 3-n-dodecylthiopropionate hydrazide (28.8 g), 3-n-dodecylthiopropionate methyl (34.6 g) and xylene (120 ml) was heated with reflux for 40 hours, 250 ml of ethanol was added while heating, and crystals which deposited while cooling to 40-50°C were collected by filtration. After recrystallization from xylene, 1,2-bis-(3'-n-dodecylthiopropionyl)-hydrazine was obtained as colorless crystals. Melting point: 139.5-140.5°C; yield: 25 g.

Elemental analysis: as  $C_{30}H_{60}O_2N_2S_2$

	C	H
Experimental Value (%)	65.69	10.37
Theoretical Value (%)	66.07	11.01

Except that decalin and tetralin were used in place of xylene and that the mixture was heated for 10 hours at 180°C in nitrogen current, the same treatments as above were performed to obtain 26 g and 21 g of the objective products, respectively.

## EXAMPLE 2

A mixture of 3-n-dodecylthiopropionate methyl (41 g) obtained in Example 1, ethanol (150 ml), caustic soda (25 g) and water (40 ml) was heated with reflux for 40 hours, the reaction product was poured onto iced water, then acidified with hydrochloride to collect deposited crystals by filtration. After washing with water, the crystals were recrystallized from water containing methanol to obtain 27.5 g of colorless 3-n-dodecylthiopropionic acid. Melting point: 64-64.5°C.

16 g of this carbonic acid was left standing for 2 hours in 16 g of thionyl chloride, treated at 70°C for 2 hours, and then 100 ml of anhydrous benzene was added to the reaction product. Under reduced pressure, excess thionyl chloride was removed with benzene by azeotropic distillation, which procedure was repeated three times.

The obtained acid chloride was dissolved in 30 ml of anhydrous dioxane, and the solution was dripped over 30 minutes at room temperature with agitation into a solution wherein 17.5 g of 3-n-dodecylthiopropionate hydrazide had been dissolved in 150 ml of pyridine. Then, after agitation at room temperature for 2 hours, the solution was heated at 80 °C for 30 minutes, the reaction product was poured onto iced water, and the deposited crystal was collected by filtration and washed with water. After drying the obtained crystals, they were recrystallized from xylene to obtain 21 g of 1,2-bis-(3'-n-dodecylthiopropionyl)-hydrazine. Melting point: 139.5-140.5°C.

### EXAMPLE 3

a. 0.5 ml of Triton-B was added to 24.8 g of benzyl mercaptan and 18.9 g of methyl acrylate was dripped thereto with agitation over one hour under room temperature. After 4 hours of agitation at room temperature, the mixture was left standing overnight. 100 ml of benzene was added to the reaction mixture, washed three times with 100 ml of water, the benzene layer was dried with anhydrous sodium sulfate and benzene was completely removed by distillation with a tap aspirator to obtain crude 3-benzylthiopropionate methyl. This product was used in following reactions without further purification.

b. A mixture of 14.7 g of 3-benzylthiopropionate methyl, 28 g of 80% hydrazine aqueous solution and 30 ml of ethanol was refluxed for 7 hours. Then, the reaction mixture was poured onto iced water, and the deposited crystals were washed with water and then dried to obtain 4 g of crude 3-benzylthiopropionate hydrazide. Melting point: 50-54°C. After recrystallization from xylene, the product gave a melting point of 67-69 °C.

Elemental analysis: as  $C_{10}H_{14}ON_2S$

	C	H
Experimental Value (%)	56.83	6.32
Theoretical Value (%)	57.14	6.66

c. A mixture of 3-benzylthiopropionate hydrazide (4.2 g), 3-n-benzylthiopropionate methyl (6.3 g) and decalin (15 ml) was heated with reflux for 8 hours at 180 °C in nitrogen current. The reaction mixture was poured into ethanol, and deposited crystals were collected by filtration and recrystallized from ethanol to obtain 1,2-bis-(3'-benzylthiopropionyl)-hydrazine as colorless crystals. Melting point: 138.5-139.5°C; yield: 2 g.

Elemental analysis: as  $C_{20}H_{24}O_2N_2S_2$



	C	H
Experimental Value (%)	61.61	5.93
Theoretical Value (%)	61.85	6.18

#### Example of Practical Application

1,2-bis-(3'-n-dodecylthiopropionyl)-hydrazine was mixed to 0.3% (weight) into polypropylene crystal powder of a peculiar viscosity of 1.5 (measured at 135°C in tetralin), molded at 220°C, then subjected to melt spinning at 270°C, stretched at 130°C to obtain original fiber. This original fiber was treated in tetrachloroethylene at a melting ratio of 1:50 for 24 hours at 32°C to obtain dry cleaning treated fiber. For comparison, original fibers and dry cleaning treated fibers were obtained using known stabilizers, didodecyl-3,3'-thiodipropionate (product of ACC; DLTPD) and 2,6-di-teritarybutyl-4-methylphenol (product of Siel [or Ciel]; Ionol), respectively in place of the above-mentioned stabilizer, mixing them into polypropylene powder to 0.3% (weight) and by similarly spinning, stretching and treating the fibers. These samples were subjected for accelerated aging test at 140°C in a hot air dryer. The following results were obtained as the aging starting time (hr):

stabilizer	original fiber	dry cleaning treated fiber
none	2	2
1,2-bis-(3'-n-dodecylthiopropionyl)-hydrazine	38	35
Ionol	52	4
DLTPD	18	4

According to the results, the 1,2-disubstituted hydrazines obtainable through the present inventive method can be acknowledged to show less loss compared to prior art stabilizers and provide superior permanent stability to polyolefins.

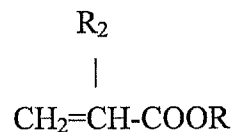
#### CLAIMS

1. A method for producing a 1,2-disubstituted hydrazine of the general formula:

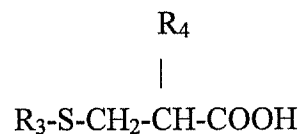


(R<sub>1</sub> is a linear or branched alkyl, cycloalkyl, allyl or aralkyl group of more than 6 carbons; R<sub>2</sub> is hydrogen atom or a methyl group; and R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> may be the same),

which method is characterized by reacting mercaptan of the general formula  $R_1SH$  ( $R_1$  is the same as above) with the compound of the general formula:



( $R_2$  is the same as above; and R is hydrogen atom or a lower alkyl group), and then reacting the product in order or simultaneously with hydrazine and acid or its reactive derivative of the general formula:



( $R_3$  is an allyl or aralkyl group;  $R_4$  is hydrogen atom or a methyl group).